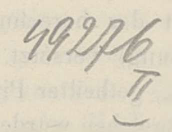
BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

Janvier 1900.

Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Janvier 1900.





4. — L. Bruner. **Przyczynki do dynamiki chemicznej. Uwagi nad bromowaniem benzolu.** *(Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols).*

Vorgelegt den 8. Januar 1900.

In dynamischer Hinsicht sind grösstentheils Reactionen untersucht worden, denen eine nur geringe praktische Wichtigkeit zukommt. Die Bedingungen, die für die genaue Durchführung der Formeln der chemischen Dynamik nothwendig sind (grosse Verdünnung, leicht regulierbare Geschwindigkeit) treffen bei den meisten in Praxi wichtigen Reactionen nicht ein. Es ist jedoch wünschenswerth diesen Reactionen näher zu treten, um sich auch in diesen Fällen von der Anwendbarkeit der dynamischen Formeln zu überzeugen. Auch kann die Präparatenkunde, besonders im Gebiete der organischen Chemie, wo man öfters mit qualitativen, ungeprüften Angaben zu thun hat — wesentlich dadurch gefördert werden.

In vorliegender Arbeit gebe ich einige dynamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols wieder. Diese

Reaction ist aus folgenden Gründen gewählt worden: 1) Sie verläuft ziemlich glatt, indem gemäss der Formel $C_6 H_6 + Br_2 = C_6 H_5 Br + HBr$ grösstenteils Brombenzol gebildet wird, mit geringen Mengen p. Dibrombenzols; 2) die Reaction lässt sich analytisch leicht verfolgen; 3) es wird angegeben, die Bromierung des Benzols bei Abwesenheit von Jod komme zum Stillstand, nachdem $50^0/_0$ Benzols bromiert worden ist. Da die Reaction keine umkehrbare ist, so wiederspricht dieser, wie jeder andere Gleichgewichtszustand den gewöhnlichen Ansichten über die Natur des chemischen Gleichgewichtes, und seine Bestätigung resp. Wiederlegung bot ein gewisses Interesse.

Die experimentelle Anordnung war die folgende. Das Brom. in zugeschmolzenen Kügelchen von ca 1—2 gr. Inhalt abgewogen, wurde in 20 cm. lange Probierröhren gebracht und mit der berechneten Menge Benzols (oder einer Jod-Benzol-lösung) versetzt. Das Benzol wurde mit einer calibrierten in $^1/_{100}$ getheilter Pipette von 1 cm^3 Inhalt abgemessen. Das Brom. Kûgelchen wurde dann zerschmettert und die Probierröhre rasch zugeschmolzen. Ungeachtet der grossen Spannung des HBr hielten gewöhnliche Probierröhren sehr gut aus, und ein Zertrümmern der Röhre kam nur ausnahmsweise vor. Gefässe mit eingeschliffenen Hähnen haben sich als unbrauchbar erwiesen, da die Entweichung des Bromdamfes war in diesen nicht zu vermeiden.

Nach Ablauf der Reactionszeit, wurde die Analyse ausgeführt, indem die Spitze der Röhre in der Flamme geöffnet und die Probierrôhre in eine concentrierte KJ-Lösung gebracht wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde mit überschüssigem $Na_2 S_2 O_3$ entfärbt und der Überschuss an Natriumthiosulfat mit $^1/_{10}$ norm. Jod zurücktitriert. Zu dieser Bestimmung bietet die Gegenwart von HBr kein Hinderniss. In einigen Controllversuchen sind abgewogene Kügelchen Broms in eine mit HBr stark angesäuerte Jodkalium-Lösungen gebracht und zerschmettert worden; durch Titration des Jods ergab sich dann die Menge Brom:

1) 0,4032 gr. statt 0,4049 gr.
2) 0,7224 „ „ 0,7235 „

Dies beweist die Anwendbarkeit der jodometrischen Methode in den unten stehenden Fällen. Die Titration des Jods liefert jedenfalls den totalen Verlust an Brom; da jedoch — wie erwähnt wurde — das p. Dibrombenzol nur äusserst geringfügig bei niedriger Temperatur gebildet wird (bei Verarbeitung von 60 gr. Br in überschüssigem Benzol mit 2% Jod belaüft sich der feste Rückstand auf 0,2—0,3 gr.), so ist es zulässig den Bromverlust als Mass für das Fortschreiten der Reaction

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$$ anzusehen.

Das Benzol von Kahlbaum bezogen, wurde durch viermalige Destillation gereinigt und mit $CaCl_2$ sorgfältig entwässert.

Das Brom wurde nach Pierre mit MnO_2 destilliert und mehrfach mit grossen Mengen Wasser ausgeschüttelt. Zum Trocknen wurde Phosphorsäureanhydrid angewendet. Nach wiederholter Destillation ging es constant bei 58,8°—59,0° über. Es enthielt kein Chlor, kein Jod und hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand.

Da die Versuche meistens lange Zeit in Anspruch nehmen und den ersten Orientierungszwecken entsprechen, so sind sie vorläufig nur bei Zimmer-Temperatur (16·—17·5) angestellt worden.

I.

Brom und Benzol im aequivalenten Mengenverhältniss. Jod nicht anwesend.

Über die nach bestimmten Zeitintervallen bromierten Benzolmengen geben die folgenden Tafeln Auskunft. Unter Q ist überall die Menge des gebildeten Brombenzols in Procenten gebracht.

TAFEL I.

t = die Zeit, ist in Minuten verzeichnet

t	2	5	10	15	20	40
Q	12.2	12.4	21.3	23.2	25.6	26.4
t	60	75	140	160	300	330
Q	29·7	36·7	39·0	40·2	41·0	40.4

TAFEL II.

t bedeutet Stunden.

t	24	30	48	72	144	288	332
Q	41·7	48·0	50·0	54·3	58·0	62·6	69·4

TAFEL III.

t bedeutet Tage

t	38	45	82	150
Q	71·8	77·7	79·8	94·1

Die Zahlen die sich auf kurze Zeitintervallen beziehen, haben nur einen approximativen Werth; es ist unmöglich die Reactionszeit genau zu bestimmen, da die Analyse selbst zeitraubend ist und die Reaction wird dabei nicht momentan unterbrochen. Für grössere Zeitintervallen sind die in verschiedenen Versuchen erhaltenen Zahlen innerhalb 1% constant, So z. B. nach 24 Stunden ist gefunden worden: 41,7%, 41,3%, 42,0% im Mittel 41,7% gebildeten Brombenzols.

Wie aus den Tafeln ersichtlich bleibt die Bromierung keineswegs bei 50% Brombenzol stehen: vielmehr mit wachsender Verzögerung nähert sich die Reaction asymptotisch dem theoretisch gefolgerten Ende zu. Versuche, in welchen dem Reactionsgemische, um den HBr-Druck zu beseitigen, kleine Quantitäten Wasser zugesetzt worden sind, lieferten das nähmliche Ergebnis: bei $t = 28$ Tage ist Q zu 76,1%, bei $t = 82$ Tage ist Q zu 83,6% bestimmt werden. Mit feuchten Stoffen wäre also die Bromierung noch schneller zu erzielen.

Sollte die Bromierung bei 50% gebildeten Brombenzols gehemmt werden, so könnte ein solches Verhalten nur auf ei-

nen katalytischen Einfluss des Brombenzols auf die Bromierung hindeuten. Ein solcher Einfluss ist jedoch nicht vorhanden. Setzt mann dem Reactionsgemisch kleine Mengen fertigen Brombenzol zu, so ist dieser Zusatz für die Bromierung ganz gleichgiltig:

TAFEL IV.

Zugesetztes Brombenzol in %.	1.	2.	3.	5.	10
$t = 4$ Tage.					
Gebildetes Brombenzol (Q)	54·9	54·8	55.4	54.6	54.7
$t = 11$ Tage					
Q	65.2	65.1	66.4	66.4	65.0

Werden molekulare Mengen $C_6 H_6$ und $C_6 H_5 Br$ mit einem Molekel Brom (Br_2) versetzt, so wird die Bromierung durch Anwesenheit von Brombenzol nicht gehemmt, wie es sein müsste, falls die Bromierung bei 50% Brombenzols aufhöre: vielmehr ist in den Röhren ein starker Druck des HBr vorhanden und nach 8 Tagen beträgt der Brom-Verlust ca 33%, nach 11 Tage — ca 56%.

Der verzögerte Gang in der Bromierung, wie aus den Tafeln I, II, III ersichtlich, ist also nur von der sich vermindenden Concetrations des Broms abhängig. Die Bromconcentration ist für die Geschwindigkeit der Bromierung massgebend[1]). Verdünnte Lösungen von Brom in Benzol halten sich sehr lange und werden nur äusserst langsam entfärbt, indem HBr entweicht. Über den Einfluss der Bromconcentration auf die Bromierung ist aus folgender Tafel zu schliessen.

TAFEL V.

t — ist in Tagen angegeben. Die Zahlen bedeuten % des gebildeten Brombenzols.

[1]) Ähnliche Erscheinungen sind bei der Esterficierung von Berthelot und Péan St-Gilles, bei Acetanilidbildung, — von Menschutkin, bei der Nitrierung des Benzols, — von L. Meyer beobachtet worden. S. Van't Hoff et Cohen. Studien zur chemischen Dynamik S. 29.

$t =$	6.	12.	63.
$1\ Br_2 + 1\ C_6H_6$	58.0	62.6	77.5
$1\ Br_2 + 2\ C_6H_6$	32.2	40.7	60.0
$1\ Br_2 + 3\ C_6H_6$	17.0	26.1	42.1
$1\ Br_2 + 5\ C_6H_6$	5.8	14.8	18.6

Wird aus den Zahlen der Tafel I. II. III die Geschwindigkeitskonstante nach dem bimolekularen Gesetz $k_2 = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}$ berechnet, so ist der Geschwindigkeits-Coëfficient k_2 keineswegs constant, sondern hundert und tausendfach abnehmend. Dies hängt von der bedeutenden Concentrationsverminderung des Broms und von der Veränderung des Mediums ab. Es sind deshalb Versuche über die Bromierung im Überschuss von Benzol angestellt worden, um 1) den Typus der Reaction festzustellen und 2) für den Einfluss des Jods, des gebraüchlichsten Katalysators bei der Bromierung des Benzols einen zahlenmässigen Ausdruck zu erhalten.

II.

Brom und Benzol in vielfach aequivalentem Mengenverhältniss.

Ich lasse zuerst die Tafeln folgen: unter t ist die Zeit in Tagen angebracht; unter x — die zur Zeit t gebildete Brombenzol Menge in $^0/_0$; unter k_1 — der Geschwindigkeits-Coëfficient nach monomolekularem Gesetz: $k_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$; unter k_2 — der Geschwindigkeitscoëfficient nach bimolekularem Gesetz für aequivalente Mengen $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{(a-x)}$; unter k'_2 — der Geschwindigkeitscoëfficient ebenfalls nach dem bimolekurem Gesetz, für polyaequivalente Mengen:
$k'_2 = \frac{1}{(b-a)t} . \log \frac{(b-x)a}{(a-x)b}$, wo a — die Aequivalentenzahl des Brom, b — die Aequivalentenzahl des Benzols bedeutet.

TAFEL VI.

$Br_2 + 3\ C_6H_6$. Kein Jod.

t	x	k_1	k_2	k'_2
6	17.0	0.0135	0.034	0.0046
7	20.0	0.0138	0.033	0.0048
9	21.1	0.0114	0.030	0.0039
11	25.5	0.0116	0.031	0.0041
12	26.1	0.0109	0.030	0.0038
13	27.2	0.0106	0.029	0.0037
15	29.8	0.0102	0.028	0.0036
17	34·3	0.0107	0.031	0.0038
			0.031	

TAFEL VII.

$Br_2 + 3\ C_6H_6$ — 1% des angewendeten Benzols.

t	x	k_1	k_2	k'_2
2	38.5	0.105	0.31	0.038
3	49.3	0.098	0.32	0.036
4	53.1	0.082	0.29	0.030
6	66.3	0.078	0.33	0.030
7	66.5	0.068	0.28	0.026
9	70.8	0.059	0.27	0.023
11	76.9	0.057	0.30	0.023
13	78.8	0 052	0.29	0.021
15	83.0	0.051	0.32	0.021
17	86.0	0.050	0.36	0.021
			0.31	

TAFEL VIII.

$Br_2 + 3\ C_6H_6$. Jod — 2% des angewendeten Benzols.

t	x	k_1	k_2	k'_2
1	53.4	0.332	1.15	0.123
2	71.8	0.275	1.27	0.108
3	77.9	0.218	1.17	0.087
4	83.9	0.198	1.30	0.081
5	86.9	0.196	1.32	0.073
6	89.2	0.161	1.38	0.068
			1.26	

TAFEL IX.

$Br_2 + 5\ C_6H_6$. Jod — 2% des angewendeten Benzols.

t	x	k_1	k_2	k'_2
1	42.6	0.241	0.74	0-051
2	57.4	0.185	0.67	0.040
3	67.2	0.161	0.68	0.035
4	76.9	0.159	0.83	0.035
5	79.6	0.138	0.78	0.031
6	83.1	0.129	0.82	0.027
			0.75	

Vergleicht man die Zahlen, die für die drei Geschwindigkeitscoëfficienten k_1, k_2, k'_2 erhalten worden sind, so ist zu bemerken, dass die Zahlen k_1 und k'_2 einen stetig abnehmenden „Gang“ zeigen; dagegen die Zahlen k_2 nur unregelmässigen, nicht bedeutenden (bis 20%) Schwankungen um ein Mittelwerth unterliegen. Die Reaction ist also als eine bimolekulare aufzufassen, und zwar so, dass die im Überschuss vorhandenden Aequivalente Benzols als *reines Lösungsmittel* auftreten und *an der Reaction nicht beteiligt sind.*

Aus den Werthen für k_2 in den Tafeln VI, VII, VIII ist der katalytische Einfluss des Jodes gekennzeichnet: für $1\,^0/_0$ J. durch eine zehnfache, für $2\,^0/_0$ J. — durch eine vierzigfache Vergrösserung der Geschwindigkeitskonstante.

In praktischer Hinsicht wäre zu bemerken, dass man auch im Überschuss von Benzol bei Gegenwart von $2\,^0/_0$ Jod binnen wenigen Tagen eine Ausbeute von ca $90\,^0/_0$ Brombenzol erzielen kann. Die Bildung von p. Dibrombenzol ist dann äusserst geringfügig. Bei der Bromierung von 60 gr. Brom in 3 Aequivalenten Benzols ($2\,^0/_0$ Jod) habe ich nach 7 Tagen 51,1 gr. $C_6\,H_5\,Br$ erhalten, also eine Ausbeute von $85\,^0/_0$. Die von Gatterman [1]) z. B. und Lëvy [2]) beschriebenen Methoden geben nur eine Ausbeute von $70\,^0/_0$ — wahrscheinlich wegen Bildung von p. $C_6\,H_4\,Br_2$. Handelt es sich also ausschliessich um die Gewinnung von Monobrombenzol, so ist es rathsam im überschüssigen Benzol zu Bromieren. Dies ist schon — jedoch ohne Zahlenbeläge — von Michaelis und Graeff [3]) empfohlen worden. Auch das von Schramm [4]) zur Erhöhung der Brombenzol Ausbeute vorgeschriebene Verfahren: das Brom portionsweise hinzufügen — kommt ja im Grunde einer Bromierung im Benzolüberschuss gleich an.

[1]) Gatterman. Die Praxis des organischen Chemikers S. 209.
[2]) S. Levy. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate S. 79.
[3]) B. der deutschen Ch. Gesellschaft VIII. 922.
[4]) B. der deutschen Ch. Gesellschaft XVIII. 606.



Cracovie, 1900. — Imprimerie de l'Université Jagellonne.




VERITAS
ABCD